

wofür wir unsere Beweise in der vorhergehenden Mittheilung gegeben haben.

Wir haben noch die Methode und die Resultate unserer Analysen anzuführen. Die Bestimmung des Selen war eine einfache Sache. Es geschah durch Oxydation mit Salpetersäure, Erhitzen mit Salzsäure, Fällen mit schwefliger Säure, Filtriren, Trocknen und Wägen auf tarirtem Filter.

Die Bestimmung des Chlors hatte einige Schwierigkeiten. Oxydation durch Säuren würde Verlust von Chlor herbeigeführt haben, und Zersetzung sogar durch concentrirte Kalilauge war schwer zu Ende zu führen. Zersetzung durch Wasser allein war ebenfalls sehr unvollständig. Wenn man aber das Chlorid in Schwefelkohlenstoff löst und die Lösung mit Wasser schüttelte, so war die Zersetzung leicht und vollständig. Der Schwefelkohlenstoff und fein vertheiltes unlösliches Selen wurden abfiltrirt, das Filtrat mit etwas Salpetersäure versetzt und mit Silbernitratlösung versetzt. Die Säure war nöthig, um die selenige Säure zu verhindern, Silber zu fällen. Der Schwefelkohlenstoff und das gefällte Selen hielten keine Spur Chlor zurück.

Von einer Darstellung wurden 0.6522 g zur Selenbestimmung und 0.6983 g zur Chlorbestimmung verwendet, wobei ein Fünftel der entstehenden Lösung zur Titration verwendet wurde. Im zweiten Falle wurden 0.5820 g zur Selen- und 0.8467 g zur Chlorbestimmung verwandt. Die Resultate waren, Se = 79 und Cl = 35.4 angenommen:

	I.	II.	Theorie
Selen	68.66	69.07	69.06 pCt.
Chlor	31.13	30.92	30.94 »
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99.79	99.99	100.00 pCt.

222. C. Liebermann: Ueber die Chinovingruppe.

(Zweite Mittheilung.)

[Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung am 10. März 1883.]

Seit den Untersuchungen von Giesel und mir¹⁾ über diesen Gegenstand ist nur noch eine Abhandlung von C. A. Oudemans²⁾ jun. bekannt geworden, welcher unsere Versuche zum Theil wiederholt und im Wesentlichen bestätigt hat, ohne denselben viel Neues hinzuzufügen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 926.

²⁾ Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, Bd. II, S. 160.

Bei der Wiederaufnahme der Arbeit habe ich einige Thatsachen festgestellt, welche mir der Mittheilung werth erscheinen.

Chinovasäure. Zur Charakteristik derselben möchte ich anführen, dass sie in Essigsäureanhydridlösung mit etwas concentrirter Schwefelsäure versetzt, eine schön rothe Farbenreaktion giebt, an der selbst kleine Mengen erkannt werden können, die aber auch der Brenzchinovasäure zukommt.

Chinovasäureäthylester, $C_{32}H_{46}(C_2H_5)_2O_6$. Aus chinovasaurem Kali und Jodäthyl frisch dargestellt, bildete er ein Oel, das aber nach 6 Monaten krystallisirte. Er ist in Alkohol und Aether leicht löslich; in wenig Benzol gelöst und mit viel Petroläther versetzt, scheidet er sich beim langsamen Verdunsten wieder in Krystallen ab. Dieselben schmolzen bei $127-130^{\circ}$ und ergaben:

	Gefunden	Berechnet
C	73.26	73.97 pCt.
H	9.64	9.58 »

Brenzchinovasäure. Aus Eisessig krystallisirt dieselbe in Blättchen, welche eine Essigsäureverbindung zu sein scheinen, die aber leicht wieder Essigsäure verliert, und daher keine ganz constanten Zahlen giebt; aus dieser Verbindung kann man durch längeres Erwärmen auf 130° reine Brenzchinovasäure erhalten. Die Analyse derselben ergab diesmal etwas niedrigere Werthe, welche aber mit der aufgestellten Formel: $C_{31}H_{48}O_4$ noch gut übereinstimmen:

	Gefunden	Berechnet
C	76.38	76.86 pCt.
H	10.19	9.92 »

Ich erhielt auch ein Baryumsalz:

	Gefunden	Ber. für $(C_{31}H_{47}O_4)_2Ba$
Ba	13.43	12.42 pCt.

und ein Kalisalz:

	Gefunden	Ber. für $C_{31}H_{47}KO_4$
K	7.62	7.49 pCt.,

deren Metallbestimmung zu dieser Formel passt.

Da die Novasäure gleichfalls ein Baryumsalz mit 12.71 pCt. und resp. 13.09 pCt. Baryum ergab, suchte ich nach Unterscheidungsmerkmalen beider Säuren. Es zeigte sich, dass die alkalischen Lösungen der Brenzchinovasäure links-, die der Novasäure stark rechtsdrehend sind.

Wenn man Chinovasäure, Brenzchinova- oder Novasäure vorsichtig destillirt, so erhält man hellbernsteingelbe glasartig erstarrende Destillate, fast ohne tiefer greifende Zersetzungen. Ich wählte die Brenzchinovasäure, deren Beziehung zur Chinovasäure feststeht, da sie deren

erstes Zersetzungsprodukt durch Wärme bildet, zum Ausgangspunkt. Das über dem Siedepunkt des Quecksilbers übergelende glasige Destillat gleicht in seinen Eigenschaften dem Copal oder Dammarharz; es ist in Aether leicht löslich und erstarrt nach dem Verjagen desselben wieder glasig. Seine Zusammensetzung wurde von der des Ausgangsprodukts nicht sehr abweichend zu 76.85 pCt. Kohlensäure und 9.69 pCt. Wasserstoff gefunden.

Chinoterpen, $C_{30}H_{48}$ (?). Um dem so erhaltenen noch sauerstoffhaltigen Destillat den Sauerstoff zu entziehen, wurde es (je 2 g) mit Jodwasserstoffsäure (5 g) von 1.7 spec. Gewicht und rothem Phosphor (1.3 g) zuerst 4 Stunden auf 200° erhitzt, behufs Verminderung des Drucks wurden dann die Röhren aufgeblasen und von neuem 3 Stunden auf 250° erhitzt. Nach dem zweiten Erhitzen war in den Röhren stets eine grosse Menge Jodphosphonium auskrystallisiert, während auf der meist farblosen Jodwasserstoffsäure eine sehr zähe, allen Phosphor umhüllende Masse sich befand. Letztere wurde durch Kneten mit Wasser von der Jodwasserstoffsäure gut befreit, mit absolutem Aether aufgenommen, vom Phosphor getrennt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether verjagt. Die rückständige Substanzmenge stand der angewendeten nicht beträchtlich nach. Bei vorsichtiger Behandlung — Anwendung kleinster Siedekügelchen mit möglichst niedrigem Ansatzrohr — destilliert die Masse unzersetzt oberhalb des Quecksilbersiedepunkts. Es geht ein sehr zähes, fast farbloses Oel über, dass beim Erkalten zu einem durchsichtigen copalähnlichen, bläulich fluorescirenden Glase erstarrt. Diese Substanz ist ein, die Polarisationssebene nach rechts drehender Kohlenwasserstoff der Terpengruppe, welchen ich als Chinoterpen bezeichnen will.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{16}$
C	88.23	88.23 pCt.
H	11.84	11.75 »

Die leichte Bildung dieses Kohlenwasserstoffs aus dem Destillationsprodukte der Brenzchinovsäure veranlasste mich, die Brenzchinovsäure selbst der gleichen Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu unterwerfen. Hierbei wurde sofort sehr glatt dasselbe Chinoterpen erhalten. Genau ebenso verhielt sich auch das Chinochromin bei der Reduktion.

Bei der Analyse ergab:

	Chinoterpen aus Brenzchinovsäure.		Chinochromin.	Berechnet für $C_{30}H_{48}$
	Gefunden			
C	87.81	88.02		88.23 pCt.
H	11.77	12.01		11.75 »

Auch das bei der Darstellung des Chinochromins in ziemlich bedeutender Menge abfallende harzige Nebenprodukt,¹⁾ welches wohl nichts als ein sehr schwer trennbares Gemisch von Brenzchinovasäure, Novasäure, Chinochromin und ähnlichen Substanzen sein dürfte, verhielt sich ganz ähnlich. Das Destillat, welches hier nicht erstarrte, sondern nur die Consistenz des Zachöls annahm, gab bei der Behandlung mit Jodwasserstoff, wenn auch nicht ganz so reines und daher nicht mehr völlig erstarrendes, Chinoterpen.

	Gefunden		Berechnet
C	87.62	88.19	88.23 pCt.
H	11.52	11.08	11.75 »

Die Chinovasäure, wie die mit ihr in näherer Beziehung stehenden Verbindungen, leiten sich daher von einem offenbar polymerisirten Terpen, dem Chinoterpen, ab. Für die Erkenntniss der in Rede stehenden Verbindungen ist diese Beobachtung sehr wichtig. Nimmt man nämlich für das Chinoterpen die durch seinen hohen Siedepunkt sehr wahrscheinliche verdreifachte Formel, $C_{30}H_{48}$ an, so wird der Zusammenhang mit den von Giesel und mir vorläufig vorgeschlagenen Formeln der Chinovasäure, $C_{32}H_{48}O_6 = C_{30}H_{46}O_2(CO_2H)_2$ und der Brenzchinovasäure, $C_{31}H_{48}O_4 = C_{30}H_{47}O_2 \cdot CO_2H$, als Oxychinoterpen-carbonsäuren sofort erkennbar.

Dem Chinochromin wird man hiernach gleichfalls eine mit dem Chinoterpen zusammenhängende Formel beilegen müssen. Diesem Zweck entspricht die Formel, $C_{30}H_{46}O_2$, welche mit der von Giesel und mir früher gefundenen Zusammensetzung gut übereinstimmt.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Abkömmlinge der Chinovasäure mittelst der Jodwasserstoffsäurereaktion den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff geben, macht es mir nach einigen Vorversuchen wahrscheinlich, dass man durch dieselbe Reaktion auch über die Natur der nahe verwandten Harzsäuren Sylvin-, Pimar- und Abietinsäure nähere Aufschlüsse erhalten wird.

Oxychinoterpen, $C_{30}H_{48}O_2$ (?). Einen neuen Begleiter des Chinovins hat Herr Dr. Giesel kürzlich aus dem Chinovinharz zu isoliren vermocht. Man erhält ihn bei der sogenannten Alkoholextraktion

¹⁾ Oudemans konnte in Folge des Auftretens desselben bei der Wiederholung unserer Versuche überhaupt nur wenig Chinochromin und keine Novasäure erhalten. Dies liegt wohl daran, dass er unsere Vorschrift nicht genügend beachtet hat. Die zur Verwendung kommende Schwefelsäure muss nitrosfrei sein, und das Fällungswasser muss, am besten durch Eintragen von Eisstücken, kalt gehalten werden, ferner muss der Niederschlag bei der Fällung fein vertheilt, gut ausgewaschen und auf Porcellan gut getrocknet werden, da er sonst grosse Mengen, bis zum mehrfachen seines Gewichts, Wasser zurückhält, das die weitere Verarbeitung beeinträchtigt.

der Rinden, wenn man das durch Abdampfen des alkoholischen Auszugs gewonnene und von den Alkaloiden durch Behandlung mit Mineralsäuren getrennte Chinovinarz mit Natronlauge auszieht, wobei Alles bis auf einen kleinen Rest in Lösung geht. Aus letzterem nimmt Aether einen indifferenten Körper auf, der stickstofffrei und durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist. Ich habe die Verbindung näher untersucht. Namentlich krystallisirt sie aus kochendem Alkohol oder Eisessig in prächtigen Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 139° . Sie destillirt bei einer über 360° liegenden Temperatur völlig unzersetzt. Ihre Zusammensetzung stimmt zur Formel $C_{30}H_{48}O_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	81.86	81.81 pCt.
H	11.56	10.91 »

Bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure, wie oben, giebt auch diese Verbindung einen, allerdings nur zähflüssigen und noch etwas sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoff, welcher aber seinen übrigen Eigenschaften nach gleichfalls Chinoterpen sein dürfte.

	Gefunden	Berechnet
C	87.09	88.23 pCt.
H	11.77	11.75 »

Bis zur Aufklärung der näheren Constitution der Verbindung halte ich mich für berechtigt, ihr den Namen Oxychinoterpen beizulegen.

Da ich einen Zusammenhang dieser Verbindung mit Chinochromin vermuthete, versuchte ich letzterem durch gelinde Reduktionsmittel zwei Wasserstoffatome zuzuführen. Chinochromin verhält sich hierbei recht eigenthümlich. Leitet man in seine eisessigsäure Lösung Jodwasserstoffgas, so färbt sich die Lösung bei dem Eintritt der ersten Blase sofort braun. Zuleiten von schwefliger Säure hebt diese Färbung nicht auf. Beim Einleiten von schwefliger Säure in eine eisessigsäure Chinochrominlösung wird diese gelb, fluorescirend, lässt man sie mit schwefliger Säure gesättigt stehen, so wird sie allmählich violettblau. Die Reduktion habe ich schliesslich mit Zinkstaub und etwas Salzsäure in eisessigsäurer Lösung ausgeführt; die entstandene leicht lösliche Verbindung, welche die charakteristischen Chinochrominreaktionen nicht mehr zeigt, schmolz unscharf bei $105-110^{\circ}$ und ergab bei der Analyse 81.85 pCt. Kohlenstoff und 10.31 pCt. Wasserstoff. Allmählich ging sie in Chinochromin zurück. Sie ist mit der vorigen Substanz nicht identisch.

Chinovit.¹⁾ Ich habe beobachtet, dass diese Verbindung beim Destilliren kleinerer Mengen unzersetzt flüchtig ist. Der Siedepunkt

¹⁾ So will ich mit Oudemans den Chinovinzucker nennen, dessen hervorragende Bitterkeit mit dem bisherigen Namen in allzuschlechtem Einklang steht.

steigt fast sofort auf 297°. Bei erneuter Destillation ist bis 305° fast Alles überdestillirt. Das Destillat geht bei ca. 300° (uncorr.) über, und bildet dann einen zähen, allmählich erstarrenden Syrup, der noch alle Eigenschaften des Chinovits besitzt. Er hat auch noch dieselbe Zusammensetzung¹⁾:

	Gefunden	Ber. für C ₆ H ₁₂ O ₄
C	48.83	48.65 pCt.
H	8.54	8.10 »

Acetylchinovit, C₆H₉O(O C₂H₃O)₃. 3 Theile Chinovit wurden mit 4 Theilen frisch geschmolzenem Natriumacetat und 8 Theilen Essigsäureanhydrid 3 Stunden auf 160° erhitzt. Der mit Wasser zusammengestellte Rohrinhalt enthielt nach 24 Stunden ein schwarzes Oel, welches mit Wasser gehörig ausgewaschen und dann mit absolutem Aether aufgenommen wurde, der schwarze Flochen abschied. Die Verbindung blieb nach dem Verdunsten des Aethers ölig zurück. Als der Versuch gemacht wurde, sie durch Destillation zu reinigen, war der Erfolg durchaus befriedigend. Nicht allein, dass die Verbindung bei vorsichtiger Destillation unzersetzt gegen 303° (uncorr.) siedete, das Destillat erstarrte auch zu einer schönen Krystallmasse, welche ölig gebliebenen, namentlich destillirten, Acetylchinovit sofort zum Erstarren brachte. Die Krystalle wurden auf Porzellan abgesaugt und aus Petroleumäther oder absolutem Aether, in dem sie leicht löslich sind, umkrystallisirt. Die Substanz bildet so weisse Nadelchen, welche bei 46—47° schmelzen, geschmacklos und in Wasser unlöslich sind. Beim Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien zersetzen sie sich leicht, fast ohne Gelbfärbung, in Chinovit und Essigsäure. Es wurde ohne Erfolg versucht, den aus der Acetylverbindung regenerirten reinen Chinovit zum Krystallisiren zu bringen; dies gelang auch in einer Kältemischung und selbst bei 8 monatlangem Aufbewahren nicht, doch hatte der so erhaltene Chinovit viel von seinem bitteren Geschmack verloren.

Die Zusammensetzung des Acetylchinovits ergab sich zu:

	Gefunden		Berechnet	
			C ₆ H ₉ O(O C ₂ H ₃ O) ₃	C ₆ H ₈ (O C ₂ H ₃ O) ₄
C	52.77	52.62	52.56	53.16 pCt.
H	6.95	6.90	6.57	6.33 »

Die gefundenen Zahlen stimmen am besten zur Triacetylverbindung, lassen aber auch die Tetracetylverbindung als möglich erscheinen.

¹⁾ Dies veranlasste mich, die Destillation auch anderer Zucker zu versuchen. Den Siedepunkt des Erythrits für gewöhnlichen Druck fand ich bei 329—331 (uncorr.). Unter 200 mm Druck siedet er bei 294—296°. Die nichtdestillirte Substanz und das erstarrte Destillat zeigten, letzteres nach den Umkrystallisiren aus Alkohol, denselben Schmelzpunkt 126°.

Daher wurde eine quantitative Essigsäurebestimmung in der Weise ausgeführt, dass gewogene Mengen Acetylchinovit mit einem bekannten Volum titrirter Schwefelsäure im Rohr erhitzt und nach der Zersetzung der Rohrinhalt oder ein aliquoter Theil desselben zurücktitrirt wurde. Vorsichtshalber wurden Röhren aus böhmischem Glase angewendet und die geeignetste Temperatur und Concentration der Säure durch Vorversuche festgestellt. Es zeigte sich, dass bei 135—140° mit einer Schwefelsäure, welche 36 g Schwefelsäureanhydrid pro Liter enthielt, die Zersetzung in 3—4 Stunden vollendet, d. h. alle Substanz in Lösung gegangen war, ohne dass namhafte Gelbfärbung der Flüssigkeit oder Verharzung stattfand, was bei grösserer Concentration leicht eintrat. So wurden in zwei getrennten Versuchen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_9O(O_2C_2H_3O)_3$
Essigsäure	65.9	64.9	65.7 pCt.

Hierdurch ist die obige Formel des Acetylchinovits, sowie die Formel des Chinovits als $C_6H_9O(OH)_3$ festgestellt.

Benzoylchinovit konnte nicht krystallisirt oder in analysirbarer Form erhalten werden.

Mittelst dieser charakteristischen Acetylverbindung dürfte es sich wohl entscheiden lassen, ob der Chinovit mit Bourchardat's¹⁾ gleich zusammengesetzter Verbindung aus Dulcitanchlorhydrin oder mit Berthelot's²⁾ Mannid, welchem letzterer allerdings die Formel $C_6H_{10}O_4$ beilegt, identisch ist. Da beide genannten Verbindungen bisher nur ganz ungenügend bekannt sind, so habe ich zunächst den Mannid nach den allerdings sehr dürftigen Angaben Berthelot's dargestellt.

Mannit wurde mit seinem gleichen Gewicht Buttersäure 6—8 Stunden auf 230° erhitzt, der flüssige Rohrinhalt von etwas unangegriffenem Mannit abgegossen und die Buttersäure durch langes Kochen mit Wasser unter Einleiten von Wasserdampf vollständig verjagt. Der grösste Theil der neuen Substanz war in Wasser löslich, von etwas in Wasser unlöslichem Oel wurde durch ein Nassfilter getrennt. Beim Eindampfen hinterlässt die wässrige Flüssigkeit den Mannid als zähen Syrup, den es nicht gelang zum Erstarren zu bringen. Er destillirt bei höherer Temperatur und weniger glatt, daher zwischen viel weiteren Temperaturgrenzen als der Chinovit. Die Hauptmenge ging zwischen 297—317° über. Bei der Destillation erleidet er eine theilweise Zersetzung, da das Destillat beim Wiederauflösen in Wasser Oeltropfen hinterlässt. Nachdem von diesen abfiltrirt war, wurde die Lösung eingedampft und 20 Stunden bei 130° getrocknet. Obwohl ich nicht behaupten will, dass dieser Mannit ganz rein war, da die

¹⁾ Ann. Chim. [4] 27, 182.

²⁾ Ann. Chim. [3] 47, 312.

Kennzeichen seiner Reinheit allzu dürftige sind und seine Lösung namentlich auch etwas sauer reagirte, wurden bei der Analyse doch Zahlen erhalten, welche nahezu zu den aus der Formel $C_6H_{10}O_4$ berechneten passen.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_4$
C	48.88	49.31 pCt.
H	7.29	6.85 »

Den Mannid in krystallisirter Form zu erhalten, wie dies Fauconnier, ¹⁾ der seine Verbindung als Isomannid beschreibt, auf etwas anderm Wege gelang, glückte mir vielleicht deshalb nicht, weil ich nicht unter genügender Druckverminderung (0.03 m) arbeitete.

Den Mannid führte ich noch in die Acetylverbindung über, wobei die Erscheinungen den beim Chinovit beobachteten ganz ähnliche waren; die destillirte Acetylverbindung konnte aber weder für sich noch durch Krystalle von Acetylchinovit, welche vielmehr im Acetylmannid zerflossen, zum Krystallisiren gebracht werden. — Vom Isomannid erhielt Fauconnier auch nur ein öliges Diacetat.

Sowohl hiernach als nach dem Verhalten zu Fehling'scher Lösung, welche der Mannid fast gar nicht, Chinovit in der Wärme leicht reducirt, stehe ich nicht an, Chinovit für verschieden vom Mannid zu halten.

Uebrigens gelang es mir, aus dem Mannid durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure von 1.7 specifischem Gewicht und rothem Phosphor etwas β -Hexyljodür zu erhalten, welches an seinem Siedepunkte leicht erkannt werden konnte. Chinovit giebt bei dieser Reaktion gleichfalls ein Jodür, welches ich rein zu erhalten aber noch nicht vermochte.

Chinovin. Bezüglich des Vorkommens von β -Chinovin in den Chinarinden hat Hr. Dr. Giesel auf meine Bitte einige Versuche angestellt, aus denen sich ergibt, dass nur die Cuprearinde β -Chinovin enthält. 3 kg dieser Rinde ergaben 5 g reines β -Chinovin. Der Gehalt der verschiedenen Rinden an Chinovin schwankt beträchtlich, so ergaben je 12 kg Rinden folgende Mengen α -Chinovin:

	Rohechinovin	daraus reines Chinovin
China succinirubra	50 g	7 g
China offic.	100 g	13 g
China Pitayo	75 g	16 g

Meinem Assistenten, Hrn. Sessmer, sage ich für seine eifrige Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank.

Berlin, Organ. Laborat. d. techn. Hochschule.

¹⁾ Compt. rend. 95, 991; Bull. soc. chim. 41, 119.